

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-284290

(43) 公開日 平成4年(1992)10月8日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/26				
G 1 1 B 7/24	A	7215-5D		
	B	7215-5D		
		8305-2H	B 4 1 M 5/26	Y

審査請求 未請求 請求項の数9(全10頁)

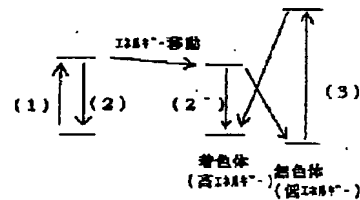
(21) 出願番号	特願平3-49544	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	平成3年(1991)3月14日	(72) 発明者	橋田 卓 大阪府門真市大字門真1006番地松下電器産業株式会社内
		(72) 発明者	岸本 良雄 大阪府門真市大字門真1006番地松下電器産業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 池内 寛幸 (外1名)

(54) 【発明の名称】 光学記録媒体とこれを用いた記録、消去及び再生方法

(57) 【要約】

【目的】 記録エネルギーの低い新規な光学記録媒体とその記録、再生、消去方法を提供する。

【構成】 記録媒体を、蛍光体0.5mmolと、スピロピラン等のフォトクロミック化合物0.005mmolを100mlクロロホルムに溶解した溶液から、LB法により単分子膜を2層を累積して構成する。記録時には蛍光体の吸収波長500nmのレーザー光を照射して記録を行なう。励起エネルギーが、多数の蛍光体から少数のフォトクロミック化合物へ移動して、フォトクロミック反応が起こることを利用して、記録エネルギーの低減が達成される。



蛍光体

光反応性性双安定性消光剤

(1) 記録、再生光

(2)、(2') 再生時検出微光

(3) 消去光

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 蛍光体とその蛍光を消光する光反応性双安定性消光剤を含む組成物よりなる光学記録媒体。

【請求項2】 蛍光体が、J会合体を形成する物質である請求項1記載の光学記録媒体。

【請求項3】 蛍光体と光反応性双安定性消光剤を含む組成物が、単分子膜によって形成される請求項1記載の光学記録媒体。

【請求項4】 蛍光体と光反応性双安定性消光剤の分子数の比が、 $N/1$ でNが5以上である請求項1記載の光学記録媒体。

【請求項5】 J会合体を形成する蛍光体と光反応性双安定性消光剤を含有してなる請求項1記載の組成物からなる記録層が、複数個積層されてなり、各記録層中の蛍光体の吸収波長が異なる波長多重光学記録媒体。

【請求項6】 請求項1または5記載の光学記録媒体を用い、蛍光体吸収波長の光の照射で記録する光学記録媒体の記録方法。

【請求項7】 請求項1または5記載の光学記録媒体を用い、蛍光体吸収波長の光を照射し蛍光作用をもつ、光反応性双安定性消光剤からの蛍光を検知する光学記録媒体の再生方法。

【請求項8】 請求項1または5記載の光学記録媒体を用い、蛍光体吸収波長の光を照射し、蛍光体からの蛍光を検知する光学記録媒体の再生方法。

【請求項9】 請求項1または5記載の光学記録媒体を用い、紫外光照射により光反応性双安定性消光剤の1部を高エネルギー側の安定状態にする光学記録媒体の消去方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、フォトクロミック化合物を用いた書き換え可能な光学記録媒体とその記録、消去、再生方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、波長の異なる2種類の光源により、可逆的な色の変化を生ずる材料としてフォトクロミック材料が知られている。

【0003】これを光記録材料として用いる場合、一般にフォトクロミック化合物の着色体からなる記録層に、その着色体の吸収する可視レーザを照射し無色体にする事で記録を行い、紫外線レーザを照射して着色体に戻す事で消去を行なう。再生は可視レーザを記録時より弱い強度で照射し、前記着色体の吸収を検知して行なうことが提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来技術のフォトクロミック化合物からなる記録媒体に、フォトクロミック化合物の着色体が吸収する可視レーザを照射して記録を行う場合、大量の記録エネルギーが必要で

2

あった。これは、光反応（すなわちフォトクロミック反応）の効率が低いためである。その結果として記録エネルギーが大きくなり、大出力の光源が必要となったり、記録時間が長くなるという課題があった。本発明は、前記従来技術の課題を解決するため、記録エネルギーが小さい光学記録媒体を提供し、さらに光学記録媒体を用いた新規な記録、消去、再生方法とを提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明の光学記録媒体は、蛍光体とその蛍光を消光する光反応性双安定性消光剤を含む組成物よりなるという構成を備えたものである。

【0006】前記構成においては、蛍光体がJ会合体を形成する物質であることが好ましい。

【0007】また前記構成においては、蛍光体と光反応性双安定性消光剤を含む組成物が、単分子膜によって形成されることが好ましい。

【0008】また前記構成においては、蛍光体と光反応性双安定性消光剤の分子数の比が、 $N/1$ でNが5以上であることが好ましい。

【0009】また本発明の波長多重光学記録媒体は、J会合体を形成する蛍光体と光反応性双安定性消光剤を含有してなる請求項1記載の組成物からなる記録層が、複数個積層されてなり、各記録層中の蛍光体の吸収波長が異なるという構成を備えたものである。

【0010】また本発明の光学記録媒体の記録方法は、前記光学記録媒体または波長多重光学記録媒体を用い、蛍光体吸収波長の光の照射で記録するという構成を備えたものである。

【0011】また本発明の光学記録媒体の再生方法は、前記光学記録媒体または波長多重光学記録媒体を用い、蛍光体吸収波長の光を照射し蛍光作用をもつ、光反応性双安定性消光剤からの蛍光を検知するという構成を備えたものである。

【0012】また本発明の光学記録媒体の再生方法は、前記光学記録媒体または波長多重光学記録媒体を用い、蛍光体吸収波長の光を照射し、蛍光体からの蛍光を検知するという構成を備えたものである。

【0013】また本発明の光学記録媒体の消去方法は、前記光学記録媒体または波長多重光学記録媒体を用い、紫外光照射により光反応性双安定性消光剤の1部を高エネルギー側の安定状態にするという構成を備えたものである。

【0014】

【作用】前記本発明の光学記録媒体の構成によれば、光反応性双安定性消光剤は光照射により吸収波長域が変化する化合物であり、その一種にフォトクロミック化合物がある。記録媒体として用いる場合、情報は光反応性双安定性消光剤の双安定な2つの状態を用いてデジタル記

3

録される。消光剤の吸収が可視域にある場合（着色体）が消去状態に相当し、光反応性双安定性消光剤の吸収帯が紫外域のみにある場合（無色体）が記録状態に相当する。これは、従来のフォトクロミック化合物を用いた書き替え可能な光学記録媒体と同じである。

【0015】以下、図1のエネルギーレベルの図に従って説明を行なう。蛍光体、光反応性消光剤と書かれた上に水平に引かれた3組の2本の実線は、各々下が基底状態のエネルギーレベル、上が励起状態のエネルギーレベルを表す。基底状態から励起状態への上向きの矢印は光照射時の光吸収を、下向きの矢印は蛍光の放出に相当する。また、蛍光体の励起状態から光反応性消光剤の着色体の励起状態への矢印は蛍光体から光反応性消光剤へのエネルギー移動を表す。

【0016】さらに、光反応性消光剤の着色体と無色体との間に交差する矢印は対応するフォトクロミック反応に相当する。消去状態の場合、消光剤は着色体でありその吸収帯は蛍光体の蛍光帯と重なる。このため蛍光体から消光剤へのエネルギー移動が効率よく起き、蛍光体からの蛍光は消光される。従って消去状態は双安定性消光剤が消光剤として活性化された状態であり、これは高エネルギー側の安定状態に相当する。これに対し、記録状態では消光剤は無色体で、蛍光体の蛍光帯付近には吸収を有しない。従って、蛍光体から消光剤へのエネルギー移動は起こらず蛍光体の蛍光消光も進まない。この結果、蛍光体が直接蛍光を発する。従って、記録状態では光安定性双安定性消光剤は低エネルギー側の安定状態にあり、消光剤として活性を失った状態であると言える。

【0017】記録は、記録媒体に少なくとも蛍光体の吸収波長域の光を照射することによっておこなわれる（図1の(1)）。この時、光を吸収した蛍光体の励起エネルギーが活性化された光反応性双安定性消光剤（フォトクロミック化合物の着色体）に移動する。このエネルギー移動によって、励起された着色状態の光反応性双安定性消光剤は、着色体から無色体への反応（フォトクロミック反応）を起こして、消光剤としての活性を失う。本発明では蛍光体の分子数を、活性化された光反応性双安定性消光剤分子よりも多くしているため、記録時に多数の蛍光体の励起エネルギーが少数の活性化された光反応性双安定性消光剤（フォトクロミック化合物）に集中して移動する。従って、光反応性双安定性消光剤（フォトクロミック化合物）が直接光を吸収して励起される場合よりも、多くのエネルギーが与えられることになり、フォトクロミック化合物の励起される確率が増加する。この結果、光反応性双安定性消光剤（フォトクロミック化合物）の着色体から無色体へのフォトクロミック反応が促進され、記録エネルギーが小さくなる。

【0018】

【実施例】以下実施例を用いて本発明をさらに具体的に説明する。

4

【0019】本発明の目的は記録エネルギーの低減にある。そのためには記録光を吸収し励起エネルギーの供与体となる、蛍光体の濃度を上げることが有効である。記録層中の蛍光体分子の数と（フォトクロミック化合物）の分子数の比は5/1以上が好ましい。

【0020】また、本発明の光学記録媒体では、蛍光体から光反応性双安定性消光剤へのエネルギー移動の効率が低い方が好ましいため、各分子間の距離を小さくする様な構造をつくることが有効である。このような色素とフォトクロミック化合物との構成をとるためには、記録層の製造方法として、水面展開単分子形成膜法（たとえばLB法等）の分子配列された単分子膜等の制御可能な手法によることが好ましい。

【0021】さらに、蛍光体から光反応性双安定性消光剤へのエネルギー移動の効率を高めて記録エネルギーを低減するためには、J会合体を形成する蛍光体を利用することが効果的である。これは一般にJ会合体エネルギー移動の効率が低いからである。

【0022】蛍光体の濃度が高い場合の再生には以下の再生法が有効である。蛍光体の濃度が上昇する分、光反応性消光剤の濃度は低くなる。この結果、従来の様に再生時にフォトクロミック化合物の吸収を直接検知する再生方法では、検知する吸収光量が減少して再生が難しくなる。そこで、再生も記録時と同じ波長の強度の弱い光を照射して蛍光体からの蛍光を検知すれば、良好な感度で再生が可能になる。前記の再生方法を用いる場合、再生光の波長と検知する蛍光帯の波長が近ければ、再生光の散乱成分の影響が大きくなるため、ノイズが大きくなり再生精度が低下する場合がある。この場合には蛍光作用を持つ光反応性双安定性消光剤を用いて、その蛍光を長波長にし、再生光と波長の大きくずれた蛍光を検知して再生すれば、再生光の散乱によるノイズが減少して良好な再生が可能になる。この場合の蛍光作用を持つ消光剤は、高エネルギー側の安定状態で蛍光作用を有する。この再生法は、蛍光体がJ会合体を形成しその吸収帯と蛍光帯の波長差（ストークスシフト）が小さい時に効果的である。

【0023】本発明の再生法では、蛍光体からの蛍光を検知する場合、記録部分では蛍光強度が強く、未記録（消去）部分では蛍光強度が弱くなる。一方、蛍光作用を持つ光反応性双安定性消光剤を用いてその蛍光を検知する場合は、未記録（消去）部分で蛍光強度が強くなる。これは、未記録部分の反応性双安定性消光剤が着色体であるため、励起エネルギーの移動によって蛍光体の蛍光が消光され光反応性双安定性消光剤からの発光が起こるためである。一方、記録部分では光反応性双安定性消光剤が無色体であるため、エネルギー移動は起こらず蛍光体が直接発光し、光双安定性消光剤からの蛍光強度は弱くなる。

【0024】ところで、光反応性双安定性消光剤である

5

フォトクロミック化合物には記録、消去に対応するフォトクロミック反応と同時に光劣化反応が起こる。

【0025】従って記録、消去の繰り返し特性を向上させることが重要であるが、これには以下に述べる記録媒体、消去方法、を用いることが効果的である。つまり、記録媒体中に含有される蛍光体と光反応性双安定性消光剤の分子数を同程度にし、消去時には大量の紫外光照射によって光反応性双安定性消光剤の全部を消光剤として活性化するのはなく、少量の紫外光照射によって光反応性双安定性消光剤の一部のみを着色体とする（消光剤として活性化する）。実際、蛍光体からの蛍光は微量の消光剤により消光されることから、消去する場合、ごく1部の光反応性消光剤を着色体にして消光剤として活性化するだけで充分である。前もって消光剤として過剰の光反応性双安定性消光剤（フォトクロミック化合物）を記録媒体中に含有させているため、一部で劣化反応が進行しても、残りの劣化していない光反応性双安定性消光剤が消光剤として働く。

【0026】このようにして、記録、消去のサイクル回数を向上させることができる。また、上述のように消去時には、記録媒体に含まれる光反応性双安定性消光剤の全量のうち僅かな量を活性化すれば良いので、この消去法は消去エネルギー（紫外線の照射エネルギー）の低減にも効果的である。

【0027】ところでさらに高密度な記録を行なうためには、以下に示す波長多重記録を行うことが効果的である。つまり、蛍光体と光反応性双安定性消光剤とを含む組成物からなる記録層を複数個積層させ、かつ各記録層中の蛍光体の吸収波長が異なる記録媒体を構成する。各記録層の蛍光体が吸収する波長の光を照射することによって多重記録が可能となる。さらに、吸収帯の半値幅の狭いJ会合体を形成する蛍光体を用いることで、選択的に各層で光吸収を起こし、より波長選択性の高い記録が可能になる。この場合、記録波長は蛍光体の波長で決まるため、従来例（たとえば米国特許第4737427号明細書）のようにフォトクロミック化合物がJ会合体を形成する必要はなく多重記録へのフォトクロミック化合物の適用範囲を広げるのに効果がある。

【0028】蛍光体としては、シアニン色素、メロシアニン色素を用いたが、本発明がこれら2種類の色素に限定されるものではないことは勿論である。他にスクワリリウム色素、ピリリウム色素等の他の色素も用いることができる。

【0029】光反応性双安定性消光剤としてはスピロピラン系、スピロオキサジン系、フルギド系の他にチオインジゴ系、アゾベンゼン系、スチルベン系、ピオロゲン系、アジン系、ジチゾン系、フォルムアザン系、サリシリデンアニリン系等がある。LB法で記録層を作製するためには、色素とフォトクロミック化合物とが両親媒性を有する必要がある。通常、このために各分子に長鎖の

6

炭化水素鎖等を結合して、疎水性をもたせることが行われる。

【0030】長鎖の炭化水素鎖の炭素数を11~31にすると、親水性と疎水性とのバランスがとれ、良質なLB膜が得られるため好ましい。

【0031】以下の実施例では、光反応性双安定性消光剤として下記の構造で示されるフルギドとスピロピラン（以下FT-10, SP1802c, SP1801, SP18と略す）を用い、蛍光体には下記の構造を持つもの（以下蛍光体1、蛍光体2と呼ぶ。）を用いたが、本発明の光学記録媒体に適用される光反応性双安定性消光剤及び蛍光体に限定されるものではない。

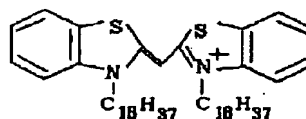
【0032】実施例における基板には、石英、ポリカーボネイトを用いたが他にアクリル、ポリオレフィン等の高分子材料や、ガラス及び各種金属、CaF₂等の無機物等を用いることができる。

【0033】また、ここではLB法やスピノコート法等の湿式の手段を用いて記録媒体を形成したが、蒸着法などの他の薄膜法を用いてもよい。

【0034】なお、以下に示す実施例で用いる化合物の構造は、下記（化1）~（化6）に示す通りである。

【0035】

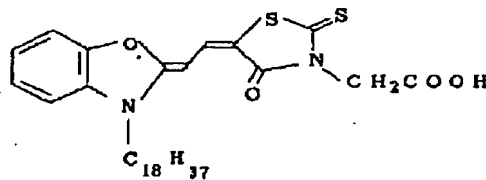
【化1】



蛍光体1

【0036】

【化2】



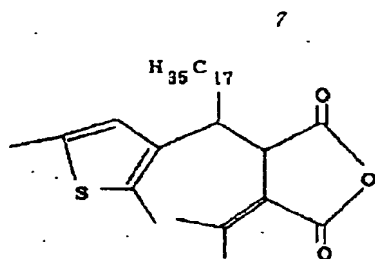
蛍光体2

【0037】

【化3】

(5)

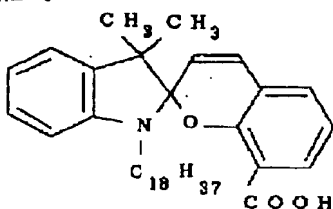
特開平4-284290



FT-10

[0038]

[化4]

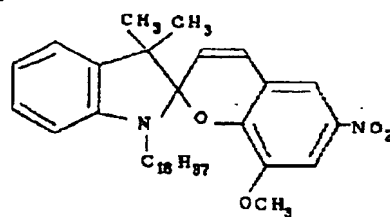


SP1802c

10

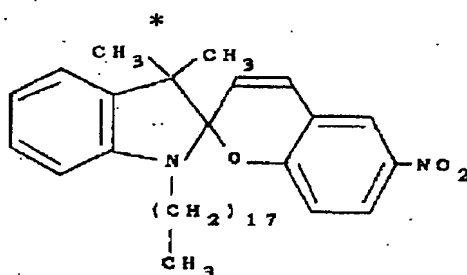
[0040]

[化6]



SP1801

20



SP18

【0041】実施例1

光反応性双安定性消光剤として前記(化3)で示すFT-10、蛍光体として前記(化1)で示す蛍光体1(日本感光色素社製)を用いた。

【0042】FT-10の合成法は、特開平1-9281号に記載されており、これに従って合成した。また、

40 蛍光体1は日本感光色素社から購入した。

【0043】ポリカーボネートの基板上に、蛍光体1と、FT-10を含む記録層をスピンコート法により記録媒体を形成した。

【0044】0.1mmolの蛍光体1と0.02mmolのFT-10とをトルエン10mlに溶解した溶液を用い、スピンコートは回転数2000rpmの条件で行なった。

【0045】こうして作製された記録媒体に、351nmの紫外線レーザーを出力エネルギー100mJ/cm²照射し、FT-10を着色体にして初期化を行なった。

50

【0046】次に、蛍光体1の吸収帯の波長430nmの可視光レーザーで出力エネルギー240mJ/cm²を照射して記録を行なった。記録条件は蛍光体の蛍光強度が2割減少するように制御した。

【0047】再生は、記録時と同じ波長のレーザーで出力エネルギー1mJ/cm²を照射して、蛍光体1の蛍光帯の波長490nmの蛍光を検知することで行なった。

【0048】なお、351nmの紫外線レーザー100mJ/cm²を照射する事で消去が可能であった。

【0049】比較例1

比較のために蛍光体1を含まないFT-10のみから記録層を形成した。

【0050】0.1mmolのFT-10を10mlのトルエンに溶解した溶液を用い、実施例1と同じ条件でポリカーボネート基板上にスピンコート法で記録媒体を作成し、実施例1と同様に初期化をした。

【0051】この記録媒体にFT-10の吸収極大波長

540 nmの可視光レーザで出力エネルギー390 mJ/cm²を照射して記録を行ない、同じ波長のレーザで出力エネルギー1 mJ/cm²を照射してFT-10の蛍光帯630 nmの蛍光を検知して再生を行なった。記録条件は記録前後で蛍光体の蛍光強度の変化が2割になるように制御した。

【0052】比較例2

比較のために、色素濃度の低い記録層を持つ記録媒体を作成した。蛍光体として蛍光体1、光反応性双安定性消光剤としてFT-10を用いた。

【0053】0.09 mmolの色素1と0.03 mmolのFT-10とをトルエン10 mlに溶解した溶液を用いて、スピンコート法により実施例1と同じ条件で記録媒体を作成し、実施例1と同様に初期化した。

【0054】この記録媒体に蛍光体1の吸収極大波長430 nmの可視光レーザで出力エネルギー370 mJ/cm²を照射して記録を行ない、同じ波長のレーザで出力エネルギー1 mJ/cm²を照射して蛍光体1の蛍光帯490 nmの蛍光を検知して再生を行なった。記録条件は記録前後で色素の蛍光強度の変化が2割になるように制御した。

【0055】以上の様に、本実施例では記録層中に蛍光体を含有させることで、記録層中に蛍光体を含まない記録媒体及び記録層中の蛍光体濃度が低い記録媒体に比べて、(表1)に示したように記録エネルギーは小さくなった。

【0056】これは、本実施例で用いた蛍光体1の蛍光(λ_{em} = 490 nm)とFT-10の吸収(λ_{ab} = 540 nm)の重なりが大きく、しかも励起エネルギーの供与体である蛍光体の濃度が高いために、蛍光体からフォトリソミック化合物へのエネルギー移動が起こりやすくなり、これにより記録に相当するフォトリソミック反応が進行しやすくなるからである。

【0057】

【表1】

	記録エネルギー
実施例1	240 mJ/cm ²
比較例1	390 mJ/cm ²
比較例2	370 mJ/cm ²

【0058】実施例2

LB法で記録層を形成して、この効果を調べた。0.1 mmolの蛍光体1と0.02 mmolのFT-10とをクロロホルム100 mlに溶解した溶液を用い、LB法により単分子膜2層を累積して光学記録媒体を作製した。溶液中の各化合物のモル比は実施例1と同じである。基板には、石英基板を用いた。

【0059】まず、実施例1と同じ方法で初期化を行なった。次に、蛍光体1の吸収帯の波長430 nmの可視

光レーザで出力エネルギー200 mJ/cm²を照射して記録を行なった。記録条件は記録前後で蛍光体の蛍光強度の変化が2割になるように制御した。

【0060】再生は、記録時と同じ波長のレーザで出力エネルギー1 mJ/cm²を照射して、蛍光体1の蛍光帯の波長490 nmの蛍光を検知することで行なった。この時の記録エネルギーは、200 mJ/cm²であった。なお、351 nmの紫外線レーザ100 mJ/cm²を照射する事で消去が可能であった。

【0061】以上の様に本実施例では記録層をLB法により形成することでさらに記録エネルギーは小さくなった。これは、本実施例では色素1の蛍光(λ_{em} = 490 nm)とFT-10の吸収(λ_{ab} = 540 nm)の重なりが大きくエネルギー移動が起こりやすい上に、記録層がLB法で作られているので、分子間の距離が短くなり、さらに効率よくエネルギー移動が起こるからである。

【0062】実施例3

蛍光体として蛍光体1、光反応性双安定性消光剤として前記(化3)で示すSP1802c(日本感光色素社製)を用いた。

【0063】SP1802cは日本感光色素社から購入したものをを用いた。

【0064】0.5 mmolの蛍光体1と0.1 mmolのSP1802cと2 mmolのステアリン酸を100 mlのクロロホルムに溶解した溶液を用いて、LB法により単分子膜2層を累積して光学記録媒体を作製した。基板は、石英基板を用いた。

【0065】作製時から1802cは着色体であり、初期化された状態であった。

【0066】次に、実施例1と同様に蛍光体1の吸収帯の波長430 nmの可視光レーザで出力エネルギー190 mJ/cm²を照射して記録を行なった。記録条件は、記録前後で蛍光体の蛍光強度の変化が2割になるように制御した。

【0067】再生は、記録時と同じ波長のレーザで出力エネルギー1 mJ/cm²を照射して、蛍光体1の蛍光帯の波長490 nmの蛍光を検知することで行なった。この時の記録エネルギーを(表3)に示す。

【0068】尚、351 nmの紫外線レーザ100 mJ/cm²を照射する事で消去が可能であった。

【0069】比較例3

比較のために蛍光体1を含まない記録媒体を作成した。

【0070】0.1 mmolのSP1802cと2 mmolのステアリン酸を100 mlのクロロホルムに溶解した溶液を用いて、LB法により単分子膜2層を累積して光学記録媒体を作製した。基板は、石英基板を用いた。

【0071】この記録媒体にSP1802cの吸収極大波長470 nmの可視光レーザで出力エネルギー360

mJ/cm^2 を照射して記録を行ない、同じ波長のレーザーで出力エネルギー $1\text{mJ}/\text{cm}^2$ を照射して SP1802c の蛍光帯 660nm の蛍光を検知して再生を行なった。記録条件は色素の蛍光強度の変化が2割になるように制御した。この時の記録エネルギーを(表2)に示す。

【0072】

【表2】

	記録エネルギー
実施例3	$190\text{mJ}/\text{cm}^2$
比較例3	$360\text{mJ}/\text{cm}^2$

【0073】以上のように、光反応性双安定性消光剤がスピロピランの場合も、記録層中に蛍光体を含有させることで、記録層中に蛍光体を含まない従来の記録媒体比べて、記録エネルギーは小さくなった。これは、本実施例で用いた蛍光体1の蛍光($\lambda_{\text{em}} = 490\text{nm}$)と、SP1802cの吸収($\lambda_{\text{ab}} = 470\text{nm}$)の重なりが大きいこと、蛍光体から光反応性双安定性消光剤へのエネルギー移動が起こりやすくなり、これにより記録に相当するフォトリソミック反応が進行しやすくなるからである。

【0074】実施例4

実施例3とは異なるスピロピランに対して蛍光体の濃度を高くして記録媒体を作成し、その効果を調べた。

【0075】蛍光体として前記(化2)で示す蛍光体2、光反応性双安定性消光剤として SP1801 を用いた。

【0076】 0.5mmol の蛍光体2と 0.05mmol の SP1801 を 100ml のクロロホルムに溶解した溶液を用いて、LB法により単分子膜2層を累積して光学記録媒体を作製した。基板は、石英基板を用いた。

【0077】作製時から SP1801 は着色体であり、初期化された状態であった。

【0078】次に、蛍光体2の吸収帯の波長 500nm の可視光レーザーを照射して記録を行なった。記録条件は記録前後で蛍光体の蛍光強度の変化が2割になるように制御した。この時の記録エネルギーを(表3)に示す。

【0079】再生は、記録時と同じ波長のレーザーで出力エネルギー $1.0\text{mJ}/\text{cm}^2$ を照射して、蛍光体2の蛍光帯の波長 580nm の蛍光を検知することで行なった。尚、 351nm の紫外線レーザー $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ を照射する事で消去が可能であった。

【0080】比較例4

比較のために蛍光体2を含まない記録媒体を作成した。

【0081】 0.1mmol の SP1801 を 100ml のクロロホルムに溶解した溶液を用いて、LB法により単分子膜2層を累積して光学記録媒体を作製した。基板は、石英基板を用いた。

【0082】作成時に SP1801 は着色体で初期化された状態であった。

【0083】この記録媒体に SP1801 の吸収極大波長 590nm の可視光レーザーで出力エネルギー $350\text{mJ}/\text{cm}^2$ を照射して記録を行ない、同じ波長のレーザーで出力エネルギー $1\text{mJ}/\text{cm}^2$ を照射して SP1801 の蛍光帯の波長 680nm の蛍光を検知して再生を行なった。記録条件は記録前後で蛍光体の蛍光強度の変化が2割になるように制御した。

10 【0084】以上述べた実施例4と比較例4との記録エネルギーの値を(表3)に示す。(表3)の様に、フォトリソミック化合物が実施例3とは異なるスピロピランの場合も、記録層中に蛍光体を含有させることで、記録層中に色素を含まない従来の記録媒体に比べて、記録エネルギーは小さくなった。これは、本実施例で用いた蛍光体2の蛍光($\lambda_{\text{em}} = 580\text{nm}$)と SP1801 の吸収($\lambda_{\text{ab}} = 590\text{nm}$)の重なりが大きいこと、フォトリソミック化合物へのエネルギー移動が起こりやすくなり、しかも励起エネルギーの供与体である蛍光体の濃度が高いために、大量のエネルギーが移動するためである。こうして、記録に相当するフォトリソミック反応が進行しやすくなる。

【0085】

【表3】

	記録エネルギー
実施例4	$160\text{mJ}/\text{cm}^2$
比較例4	$350\text{mJ}/\text{cm}^2$

【0086】実施例5

40 蛍光体がJ会合を形成する場合について、J会合の記録エネルギーへの効果を調べた。再生時には、光反応性双安定性消光剤からの蛍光を検知した。

【0087】蛍光体として蛍光体2、光反応性双安定性消光剤として前記(化4)で示す SP1801 を用いた。 0.5mmol の蛍光体2と 0.0006mmol の SP1801 と 1.5mmol のヘキサデカンを 100ml のクロロホルムに溶解した溶液を用いて、LB法により単分子膜2層を累積して光学記録媒体を作製した。基板は、石英基板を用いた。作製時から SP1801 は着色体であり、初期化された状態であった。

【0088】また、作製された記録媒体中で蛍光体2はJ会合を形成し、その吸収極大波長は 540nm 、蛍光極大波長は 560nm であった。

【0089】次に、蛍光体2の吸収帯の波長 540nm の可視光レーザーで出力エネルギー $2.0\text{mJ}/\text{cm}^2$ を照射して記録を行なった。記録条件は、記録前後で光反応性双安定性消光剤 SP1801 からの 680nm 蛍光強度の変化が2割になるように制御した。

50 【0090】再生は、記録時と同じ波長のレーザーで出力エネルギー $0.2\text{mJ}/\text{cm}^2$ を照射して、光反応性双

13

安定性消光剤SP1801の蛍光帯の波長680nmの蛍光を検知することで行なった。

【0091】尚、351nmの紫外線レーザ100mJ/cm²を照射する事で消去が可能であった。

【0092】この様に、記録層中の蛍光体がJ会合を形成する場合は、J会合体を形成しない場合（実施例4）に比べて、記録エネルギーが小さくなった。

【0093】これは、本実施例で用いた蛍光体2の蛍光（λ_{max} = 560nm）とSP1801の吸収（λ_{max} = 590nm）の重なりが大きい上に、記録層中の蛍光体がJ会合体を形成するために、蛍光体から光反応性双安定性消光剤へのエネルギー移動が起こりやすくなり、これにより記録に相当するフォトクロミック反応が進行しやすくなるからである。

【0094】比較例5

比較のために実施例5と同じ記録媒体に同様に、蛍光体2の吸収帯の波長540nmの可視光レーザで出力エネルギー2.0mJ/cm²を照射して、記録を行なった。再生を、記録時と同じ波長のレーザで出力エネルギー0.2mJ/cm²を照射して、蛍光体2の蛍光帯の波長560nmの蛍光を検知することで行なった。このときの記録前後の蛍光強度の変化は6%であり、実施例5の再生法を用いた方が散乱光の影響が小さく、良好な再生が可能であった。

【0095】実施例6

J会合体を形成する蛍光体を複数種類用いることにより波長多重記録をおこなった。光反応性双安定性消光剤としてFT-10、前記（化5）で示すSP1801、蛍光体として蛍光体1、蛍光体2を用いた。

【0096】LB法により石英基板上に蛍光体1とFT-10を含む単分子膜2層を記録層1として積層した。この層に接して、ステアリン酸カドミウムの単分子膜10層を累積し分離層とした。さらに最上層に蛍光体2とFT-10を含む単分子膜2層を光吸収層2として積層して記録媒体を形成した。

【0097】記録層1の累積には0.1mmolの蛍光体1、0.0015mmolのFT-10と0.1mmolのアラキン酸とをクロロホルム100mlに溶解した溶液を用いた。また、記録層2の累積には0.5mmolの蛍光体2、0.006mmolのSP1801と1.5mmolのヘキサデカンとを100mlのクロロホルムに溶解した溶液を用いた。記録媒体中で蛍光体1及び蛍光体2はJ会合体を形成し、その吸収極大波長と蛍光極大波長は蛍光体1が450nm、470nm蛍光体2は540nm、560nmであった。

【0098】こうして作成された記録媒体にFT-10の吸収する351nmの紫外レーザを100mJ/cm²照射してFT-10を着色体として初期化を行なった。SP1801は当初から着色体で初期化されていた。

14

【0099】次に、蛍光体1が選択的に吸収する450nmのレーザ光で出力エネルギー18mJ/cm²を照射した（記録状態1）。

【0100】更に同一場所に蛍光体2が選択的に吸収する540nmのレーザ光で出力エネルギー20mJ/cm²を照射して多重記録を行なった（記録状態2）。今度は別のスポットに540nmのレーザ光で出力エネルギー18mJ/cm²を照射して記録を行なった（記録状態3）。

【0101】また、再生は450nmのレーザ光を1mJ/cm²を照射して蛍光体1の490nmの蛍光を検知し、かつ470nmのレーザ光1mJ/cm²を照射してSP1801の蛍光帯の680nmでの蛍光を検出して行なった。

【0102】以上の結果を、（表4）にまとめた。再生時検出蛍光強度は490、680nmの各々の初期状態の強度を1とした相対値である。（表4）より記録波長により選択的記録が進行していることがわかる。こうして2波長多重記録が可能になった。

【0103】なお、紫外レーザ340nmを10mJ/cm²照射することで各記録状態が消去され、初期状態の蛍光強度に回復した。

【0104】

【表4】

再生時検出蛍光強度

	490nm	680nm
初期状態	1.00	1.00
記録状態1	1.20	0.97
記録状態2	1.20	0.80
記録状態3	1.01	0.80

【0105】以上の様に、記録媒体中に異なる蛍光体を含む二つの記録層を形成することで、多重記録が可能になった。特に、従来のようにJ会合体を形成するフォトクロミック化合物を用いる方法を用いる代わりに、J会合体を形成する蛍光体を用いることによって波長選択性の高い多重記録が可能になった。

【0106】尚、実施例4～5中で長鎖炭化水素の炭素数が18のスピロピランSP1801を用いているが、前記炭素数が11及び31のものについても良好なLB膜が形成され、同様の効果が得られた。

【0107】実施例7

消去時に着色体として活性化する光反応性双安定性消光剤の割合小さくした場合の、記録消去の繰り返し回数に及ぼす影響を調べた。

【0108】0.5mmolの蛍光体2と、1.5mmolのヘキサデカンを100mlのクロロホルムに溶解した溶液（A）、及び0.15mmolの前記（化6）で示すSP18を100mlのクロロホルムに溶解した

溶液(B)を用いて、LB法により単分子膜2層を累積して光学記録媒体を作製した。基板は、石英基板を用いた。単分子膜はY型に累積され、基板に接する層を溶液(B)から、上層を溶液(A)から形成した。

【0109】この記録媒体中で蛍光体2はJ会合体を形成した。その吸収極大波長は540nm、蛍光極大波長は560nmであった。

【0110】記録媒体中のSP18は初め無色体で消光剤としては不活性な状態であった。記録媒体に、0.3mJの351nmのレーザ光を照射して一部のSP18を着色体(消光剤として活性化された状態)にして初期化を行なった。

【0111】これに、蛍光体の吸収極大波長540nmのレーザ光を照射して記録をおこなった。記録エネルギーは30mJ/cm²であった。これは、SP18の670nmの蛍光強度が2割変化する様に決定された。消去は、0.3mJの351nmのレーザ光を照射することで達成され、この時蛍光強度は2割変化する様に決められた。

【0112】さらに、500回記録消去を繰り返した、その都度消去、記録時の蛍光強度に変化を初期状態の蛍光強度の2割にする事が可能であった。

【0113】比較例7

比較のために、SP18のみからなる単分子膜2層を累積して光学記録媒体を作製し、従来の方法で記録消去の繰り返し回数に及ぼす効果を調べた。記録媒体に351nmの紫外線レーザで出力エネルギー100mJ/cm²を照射して初期化(消去)を行なった。これに、SP18の吸収極大波長590nmのレーザ光を340mJ/cm²を照射して記録をおこなった。記録エネルギーは、590nmの吸収強度が2割変化する様に決定された。

【0114】さらに、100回記録消去を繰り返したが、30回目には、記録、消去時の吸収強度の変化が、初期状態の吸収強度の2割以下になり、記録、消去の繰

り返しが難しくなった。

【0115】この様に、消去時に活性化する光反応性双安定性消光剤の量を小さくすることにより、1回の記録、消去のサイクルで劣化する量を減少させて、サイクル特性を向上させることができた。同時に、消去エネルギーも低減できた。

【0116】

【発明の効果】本発明の光学記録媒体は、記録層中に蛍光体と、光反応性双安定性消光剤の両方を含むことが特徴で、蛍光体が吸収する波長の光を照射して記録を行なう。このとき記録媒体中の蛍光体の割合を増やすことで、多量の蛍光体から活性化された少量の光反応性双安定性消光剤への励起エネルギーの移動が効率よく起こり、記録エネルギーが小さくなる効果がある。

【0117】本発明の光学記録媒体は、複数のJ会合体を形成する蛍光体と対応する光反応性双安定性消光剤を含む記録層を形成することで、書換え可能でかつ波長選択性の高い多重記録が可能になる効果がある。

【0118】さらに、記録媒体中に含有される蛍光体の割合を減らし、過剰の光反応性双安定性消光剤を含有させて、消去の際に1部に光反応を起こさせて消光剤として用いる。こうすることで光反応における耐久性が増し、記録媒体の記録消去の繰り返し特性も向上するという効果が生じる。この時、消去エネルギーが低減するという効果もある。

【0119】以上のように、本発明は新規な記録媒体とその記録再生及び消去方法を提供するものである。

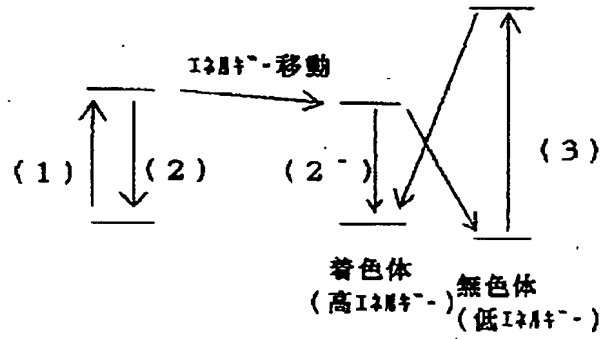
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のエネルギーレベルの作用を説明する図。

【符号の説明】

- 1…記録、再生光
- 2、2'…再生時検出蛍光
- 3…消去光

【圖1】

螢光体光反応性性双安定性消光剂

(1) 記録、再生光

(2)、(2') 再生時検出螢光

(3) 消去光